

## ПОВЕДЕНИЕ ЦЕОЛИТА ЛОМОНТИТА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Горайнов С.В., Бородина У.О.

ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,  
svg@igm.nsc.ru

Цеолиты, как и некоторые другие микропористые структуры, при высоких давлениях демонстрируют различное поведение при использовании проникающей (водосодержащей) и непроникающей сжимающей среды. Большинство цеолитов испытывают переход в сверхгидратированное состояние при сжатии в воде или водосодержащей среде, когда содержание  $H_2O$  в структуре кристалла повышается по сравнению с исходным содержанием на воздухе. Такой переход может происходить скачкообразно (в натролите два таких перехода [Seryotkin, 2005]) или постепенно, когда содержание нарастает монотонно с давлением, как, например, в цеолите NaA [Likhacheva, 2009; Goguinov, 2013]. Особый случай демонстрирует цеолит Са-ломонтит, который переходит в сверхгидратированное состояние уже при помещении в жидкую

воду, когда содержание  $H_2O$  в элементарной ячейке повышается до  $18H_2O$  по сравнению с исходным содержанием на воздухе  $12H_2O$  [Rashchenko, 2012]. Оказалось, что предельное насыщение водой до  $18H_2O$  происходит только в сверхгидратированном Са-ломонтите, а в Са-Na-K-ломонтите содержится меньше воды  $<18H_2O$ , и это содержание меняется с ростом  $P$ . Переход в сверхгидратированное состояние и барическое поведение ломонтита были изучены рентгеноструктурным методом, тогда как КР спектроскопия для этого пока не использовалась. Отметим, что метод КР может выступать как экспрессный метод с высоким пространственным разрешением (до 1 мкм) для детального изучения барического поведения минерала, в том числе состояния молекул воды  $H_2O$ . Рентгеноструктурные исследования выявили некоторую эволюцию состояния  $H_2O$  в ломонтите с давлением, однако детали оставались невыясненными, в том числе отличие в барическом поведении при сжатии в водной и водно-спиртовой средах.

В настоящей работе, используя КР спектроскопию (спектрометр Horiba Jobin Yvon LabRam HR800), проведено сравнительное исследование поведения ломонтита при сжатии в водной и водно-спиртовой (MEW – метанол/этанол/вода 16/3/1) средах. Использовался ломонтит из Ахалцихе, Грузии состава  $\{Ca_{2.73}Na_{1.44}K_{1.03}(H_2O)_n\} [Al_{7.93}Si_{16.07}O_{48}]$ , где  $12 < n < 18$ , в зависимости от влажности и катионного состава.

Сравнительное КР изучение ломонтита в двух средах выявило общую схожесть поведения (например, схожую барическую эволюцию спектров КР в области до  $1200\text{ см}^{-1}$ , рис. 1) с заметным различием в области О-Н колебаний (рис. 2) и в зависимостях частот полос от  $P$ , что, например, показано на рис. 3. КР полосы демонстрируют постепенную эволюцию по интенсивности и частоте с увеличением давления. Например, соотношение интенсивностей двух сильных полос при  $489$  и  $520\text{ см}^{-1}$  резко меняется в области при  $P \sim 2.8 - 4.4$  ГПа (рис. 1).

При сжатии ломонтита в водно-спиртовой среде его спектры в области валентных О-Н колебаний значительно меняются при  $P$  в диапазоне  $\sim 0-2.3$  ГПа (рис. 2). Пространственный анализ образца (с разре-

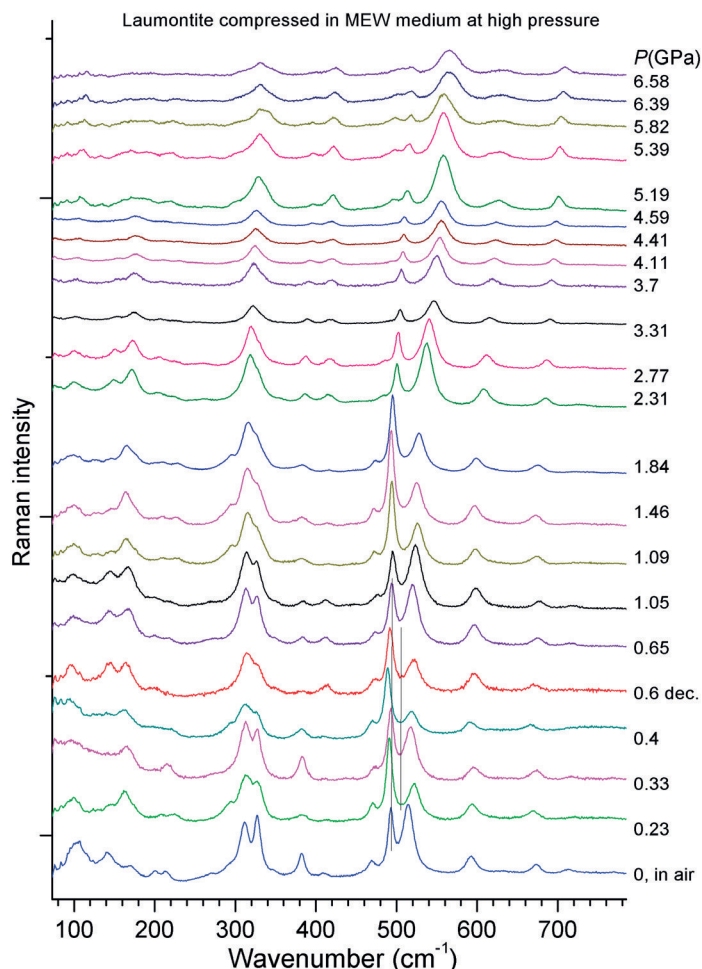


Рис. 1. КР спектры ломонтита при сжатии в водно-спиртовой (MEW) среде в области  $70-780\text{ см}^{-1}$

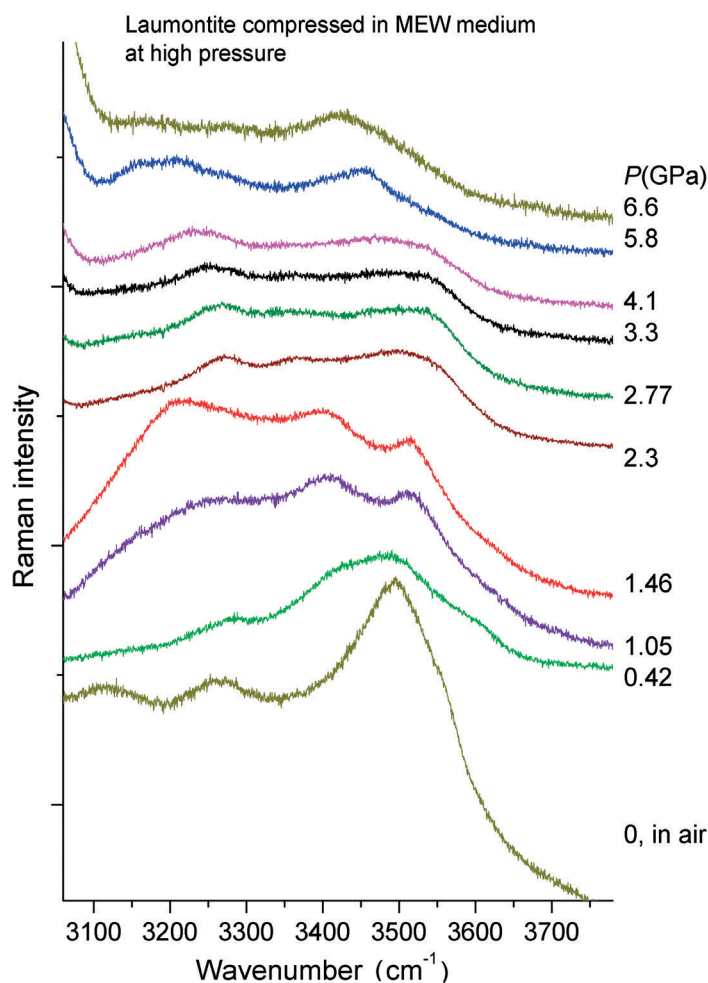


Рис. 2. КР спектры ломонтита при сжатии в водно-спиртовой (MEW) среде в области 3050-3800  $\text{cm}^{-1}$  валентных О-Н колебаний

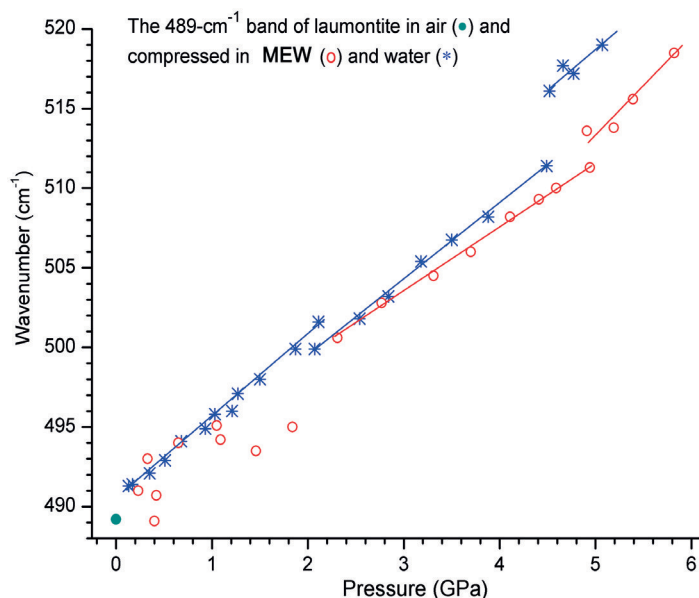


Рис. 3. Барическая зависимость сильной полосы КР ломонтита 489  $\text{cm}^{-1}$  при сжатии в воде и водно-спиртовой (MEW) среде

шением 2 мкм) обнаружил гетерогенную структуру в этом диапазоне давлений, причем спектры О-Н колебаний более разнообразны по форме, чем представленные некоторые спектры на рис. 2.

На рис. 3 показана барическая зависимость сильной КР-полосы ломонтита при 489  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей колебанию типа «дыхания» четверных алюмосиликатных колец, при сжатии в воде и водно-спиртовой (MEW) среде. Эта зависимость демонстрирует отличие в поведении при сжатии в двух средах: в области 0 – 2.2 ГПа наличие гетерогенной структуры при использовании MEW среды; нарастающее различие в области 2.2-4.5 ГПа.

Таким образом, методом КР обнаружено:

- (1) гетерогенное состояние Са-На-К-ломонтита в области давлений 0-2.2 ГПа при сжатии в среде MEW, которое отсутствует при его сжатии в воде;
- (2) нарастающее различие в зависимостях частот полос КР от давления в области 2.2-4.5 ГПа при сравнении сжатия в воде и MEW, что может свидетельствовать о проникновении дополнительного количества воды в каналы при сжатии в воде (льде VII);
- (3) полиморфный переход в ломонтите при давлении 4.5-4.8 ГПа.

Работа поддержана РФФИ (грант № 18-05-00966).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Goryainov S.V., Secco R.A., Huang Y., Likhacheva A.Y. Pressure-induced ionic conductivity of overhydrated zeolite NaA at different water/zeolite ratios // Micropor. Mesopor. Mater. 2013. 171. P. 125–130.
2. Likhacheva A.Yu., Malyshev M.E., Manakov A.Yu., Goryainov S.V., Ancharov A.I. Non-hydrostatic compression of zeolite NaA in water medium: connection to anomalous conductivity // Z. Krist. 2009. 224. P. 137-143.
3. Rashchenko S.V., Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V. An X-ray single crystal study of alkaline cations influence on laumontite hydration ability: II. Pressure-induced hydration of Na,K-rich laumontite// Micropor. Mesopor. Mater. 2012. 159. P. 126–131.
4. Seryotkin Y.V., Bakakin V.V., Fursenko B.A., Belitsky I.A., Joswig W., Radaelli P.G. Structural evolution of natrolite during over-hydration: a high-pressure neutron diffraction study// Eur. J. Mineral. 2005. 17. P. 305–313.